

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-184337

(43)Date of publication of application : 19.10.1984

(51)Int.Cl. G03C 1/72
G03F 7/08

(21)Application number : 58-057804 (71)Applicant : HITACHI LTD

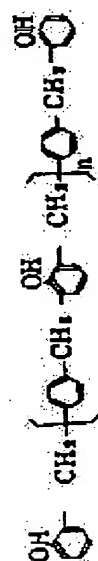
(22)Date of filing : 04.04.1983 (72)Inventor : TAKEMOTO KAZUNARI
SHOJI FUSAJI

(54) PHOTSENSITIVE HEAT RESISTANT MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease film thinning and to improve heat resistnace and yield by using a material consisting of a phenolic resin having a specific structure and an orthoquinone diazide compd.

CONSTITUTION: The resin having the structure expressed by the formula (where $n=0\sim 10$) is used as an alkali soluble phenolic resin in a photosensitive heat resistant material using a positive type photoresist consisting of an alkali soluble phenolic resin and an orthoquinone diazide compd. the above-mentioned orthoquinone diazide and phenolic resin are dissolved in a suitable solvent and are used as varnish of a uniform soln. If (n) exceeds 10, the resin is insoluble in the solvent and the formation of the coating film is not feasible. The photosensitive material obt'd. in such a way is a photosensitive material of a positive type and therefore even if there is intrusion of foreign matter in the stage of coating or exposing, a pinhole is hardly formed and the yield is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—184337

⑪ Int. Cl.³

G 03 C 1/72

G 03 F 7/08

識別記号

1 0 3

庁内整理番号

7267—2H

7124—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月19日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 感光性耐熱材料

⑮ 特 願 昭58—57804

⑯ 出 願 昭58(1983)4月4日

⑰ 発 明 者 竹元一成

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑱ 発 明 者 庄子房次

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

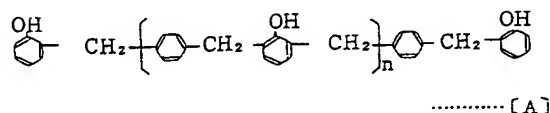
⑳ 代 理 人 弁理士 高橋明夫 外1名

明 細 書

1 発明の名称 感光性耐熱材料

2 特許請求の範囲

アルカリ可溶性のフェノール樹脂とオルトキノンジアジド化合物とから成るポジ型フォトレジストを用いた感光性耐熱材料において、アルカリ可溶性のフェノール樹脂が下記一般式[A]に示される構造をもつことを特徴とする感光性耐熱材料。

(ただし、 $n = 0 \sim 10$)

3 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は感光性耐熱材料に関する。この種の感光性耐熱材料は、印刷配線基板、集積回路あるいは混成集積回路等の製造に用いられるものである。本発明の感光性耐熱材料は特に、多層配線用の層間絶縁膜の製造に好適に利用し得る。

〔発明の背景〕

近年、エレクトロニクス分野において、電子部品に使用される有機材料として感光性樹脂を用いることが研究されている。これは材料として感光性樹脂を使用することにより、電子部品の表面平坦化、精密化あるいは製造工程の簡略化を図ろうとする要求に基づく。近年かかる要求はとみに高まっており、これに対処できる性能を持つ感光性樹脂の開発が望まれている。この要求を満足する感光性樹脂は、単に感光性を有するだけでは不十分であり、それに加えて耐熱性および電気絶縁性、加工性、機械的性質などの優れた特性を合せ持つ材料でなければならない。

この要求に対して、従来から感光性ポリイミド前駆体材料が提案されている。例えば、特開昭54—145794の耐熱性感光材料や、特開昭57—102926の光及び放射線感応性重合体組成物などが挙げられる。しかしながらこれらの材料はパターン化後の熱処理工程で膜

厚が約半減するため、第1に下地表面を平坦化するのに不利であり、第2に微細パターンの形成に不利であるという2つの欠点を持っている

すなわち従来技術では第1図に示す如く例えばAL配線2等で凹凸のできている基板1上に膜を形成せんとする場合、材料としていずれもポリイミドのプレポリマであるポリアミド酸を感光化した材料をこの凹凸のある基板1上に塗布、乾燥して感光性ポリイミド前駆体材料層3を得(第1図(a))、次いでこれを露光、現像し(第1図(b))、加熱処理してポリイミド樹脂層4を得る(第1図(c))。この最後の熱処理工程において、ポリアミド酸の分子内縮合反応により水が脱離し、この水が膜中から飛散する。また塗膜中に残存する溶媒も膜から蒸発飛散する。さらにまた感光化のために系内に導入した低分子成分等が膜中から分解飛散する。このようにして、塗布膜が最終硬化膜となるときには膜厚が約半減する。そのため第1図(c)の如く結局下地凹凸が平坦化されず、不要な凹凸が残ることに

なる。この凹凸は多層化する際の障害となる。

また、膜厚が最終的に約半減する所から、所望の膜厚の約2倍の膜厚の塗膜を露光・現像する必要がある、微細化の観点からみて非常に不利である。特に半導体工業のように微細化が最も重要な課題である分野では、このことは重大な欠点となる。

上記の2つの欠点に加え、前記した感光性ポリイミド前駆体材料は、露光した部分が架橋するネガ型の感光性を持つ物質であるため、処理工程中にゴミなどの異物が混入するとこれがピンホールなどのパターン欠陥となり、特に多層配線を作成するときには上下配線間で短絡不良を来す。このため素子製造上の歩留りが悪いという欠点があった。

一方、上記した欠点のない材料として、ポジ型フォトリソスト(例えば米国シップレー社製AZ-1350J)を絶縁物として使う方法が知られているが、この材料は耐熱性が低いという別の欠点を持っている。よってこの材料も、

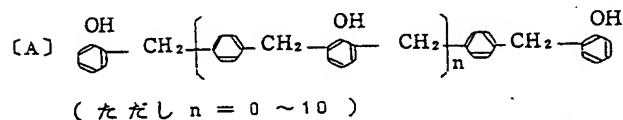
通常の薄膜プロセスにおける処理温度で分解あるいは変質してしまい、絶縁膜として使えないものであった。

〔発明の目的〕

本発明の目的は上記した従来技術の欠点をなくし、膜減りが非常に少なく、しかも耐熱性が高く、実用化ができ、かつ歩留りの高い絶縁膜を形成できる感光性耐熱材料を提供することにある。

〔発明の概要〕

この目的を達成するために、本発明者らは従来から知られているアルカリ可溶性のフェノール樹脂とオルトキノンジアド化合物とから成るポジ型フォトリソストにおける、アルカリ可溶性のフェノール樹脂の耐熱性を向上すべく鋭意検討を行った。この結果、下記[A]に示した構造を有するフェノール樹脂を採用すると、これとオルトキノンジアド化合物とから成る材料が上記諸問題点を解決できる材料であることに到達した。



この材料は前記した感光性ポリイミド前駆体材料と異なり、熱処理によって反応して脱離する成分が感光剤(本材料の場合、溶解阻害剤)だけなので膜厚は8~9割に保存されるものも得られる。したがって平坦性に優れ、かつ解像度が優れる。解像度のアスペクト比(膜厚と解像度の比で表わされる。)は1/2以上に向上する。また、本材料はポジ型材料であるため、塗布あるいは露光時の異物の混入に対してもピンホール欠陥になりにくく、素子製造上歩留りが向上する。さらに、上記した材料はフェノールホルムアルデヒド樹脂をベースにした感光材料(例えば米国シップレー社製AZ-1350J)などに比べて耐熱性が約50℃程高いものも得られエレクトロニクス用の薄膜素子製造プロセスにおける熱処理温度にも十分耐え得る。

本発明にかかわる上記[A]なる構造を持つフ

フェノール樹脂は n が 0 から 10 の範囲にあるものが好適である。 n が 10 を超えると溶媒不溶となり、塗膜を作ることができないからである。

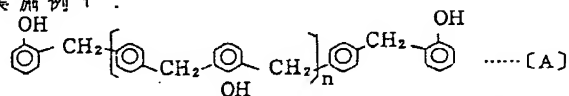
本発明に用いるオルトキノンジアジド化合物は、例えば特公昭 43-28403 号に記載されている 1,2-ジアゾベンゾキノンスルホン酸クロリドとポリヒドロキシフェニルとのエステルまたは 1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステルが好適な例として挙げられる。他の好ましいオルトキノンジアジド化合物として米国特許第 3046120 号および同第 3188210 号明細書に記載されている 1,2-ジアゾベンゾキノンスルホン酸クロリドまたは 1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。他の例として特公昭 56-30850, 特公昭 56-29261, 特公昭 48-12242 の各明細書中に記載されているものが挙げられる。

用いる。また、トルエン、キシレンなどと混合して用いることもできる。

〔発明の実施例〕

以下、本発明の実施例の内、いくつかを説明する。

実施例 1 :



なお構造式で表わされる数平均分子量が約 1000 のオリゴマー 19 g とナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドとビスフェノール A とのエステル化物 3 g をメチルセロソルブ 66 g に溶解して均一なワニスとした。

このワニスを表面に 1 μ m の凹凸パターンを持つシリコンウェハ上に回転塗布し、90℃で30分間乾燥し、膜厚が 25 μ m の塗膜を得た。次に、高圧水銀燈を用いて網模様のパターンを焼き付け、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像した。このときの露光量は 100

さらにまた、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとビスフェノール A とのエステル、1,2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドと 4-メチルフェノールとのエステルなどが好適な例として挙げられる。

オルトキノンジアジドとフェノール樹脂 [A] との配合割合は 10~50 重量% のオルトキノンジアジドと 90~50 重量% のフェノール樹脂 [A] が好ましい割合である。

上記したオルトキノンジアジドとフェノール樹脂 [A] は適当な溶媒に溶解して均一な溶液のワニスとして使用することができる。この溶液の溶質濃度は 10~60 % が好ましく用いられる。好ましい溶媒としてはメチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート類などが挙げられる。これらを単独あるいは混合して

mJ/cm² (365nm) であった。次いでこのパターンを 150℃で30分間、さらに N_2 気流下、350℃で30分間熱処理して最終硬化膜とした。このときの表面の凹凸は 0.2 μ m 以下であり、また解像度は 3 μ m であり、パターンエッジもシャープで満足すべきものであった。

上記のように処理されたパターンをシリコンウェハから削り取り、熱天秤を用いた熱重量分析を行った結果、第 2 図に示す如くその重量減少開始温度は 320℃であり、優れた耐熱性を持っていた。ここで言う重量減少開始温度とは初期重量の 1 重量% が減少するときの温度と定義する。また、電気絶縁性および機械的性質も十分実用に耐える絶縁薄膜であった。

実施例 2 :

[A] なる構造式で表わされる数平均分子量が約 2000 オリゴマー 18 g とナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許第 3635709 号実施例 1 に

記載) 4 g をメチルセロソルブ66 g に溶解し均一なワニスにした。

このワニスを用いて実施例1と同様にして、パターンを形成したところ、3 μm の膜厚で表面の凹凸 0.2 μm 以下、解像度が 5 μm であった。またパターンエッジもシャープであった。最終硬化膜の重量減少開始温度は 330 °C であり優れた耐熱性を示した。また電気的特性および機械的特性も十分実用に耐える性質を有していた。

実施例3:

[A] なる構造式で表わされる数平均分子量約 1000 のオリゴマー-17 g とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物 5 g をメチルセロソルブ 7.8 g に溶解して均一なワニスにした。

このワニスを用いて実施例1と同様にしてパターンを形成したところ、15 μm の膜厚で表面の凹凸が 0.2 μm 以下、解像度が 2 μm であった。またパターンエッジもシャープであった。最終

硬化膜の重量減少開始温度は 323 °C であり、優れた耐熱性を示した。また電気的特性および機械的特性も十分実用に耐える性質を有していた。
実施例4:

[A] なる構造で表わされる数平均分子量が約 1000 のオリゴマー-19 g とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドと 3, 5-ジメチルフェノールとのエステル化物 3 g をメチルエチルケトン 33 g とメチルセロソルブ 33 g の混合溶媒に溶解し均一なワニスとした。

このワニスを用いて実施例1と同様にしてパターンを形成したところ、2.5 μm の膜厚で表面の凹凸が 0.2 μm 以下、解像度が 3 μm であった。またパターンエッジもシャープな端部を有していた。最終硬化膜の重量減少開始温度は 318 °C であり優れた耐熱性を示した。また電気的特性および機械的特性も十分実用に耐える性質を有していた。

実施例5:

[A] なる構造で表わされる数平均分子量が約 1000 のオリゴマー-19 g とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物 3 g をメチルセロソルブ 66 g に溶解して均一なワニスとした。

このワニスを用いて実施例1と同様にして縞模様のパターンを形成したところ、2.5 μm の膜厚で表面の凹凸が 0.2 μm 以下、解像度が 3 μm であった。またパターンエッジもシャープな端部を有していた。最終硬化膜は重量減少開始温度 325 °C を示し、優れた耐熱性を有していた。また電気的特性および機械的特性も十分実用に耐え得るものであった。

実施例6:

[A] なる構造式で表わされる数平均分子量約 1000 のオリゴマー-18 g とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドと 4-メチルフェノールとのエステル化物 4 g をメチルセロソルブ 66 g に溶解し均一なワ

ニスとした。

このワニスを用いて実施例1と同様にして縞模様のパターンを形成したところ、2 μm の膜厚で表面の凹凸が 0.2 μm 以下、解像度が 3 μm であった。またパターンエッジもシャープであり、満足すべきものであった。最終硬化膜の重量減少開始温度は 327 °C であり、優れた耐熱性を示した。また電気的特性および機械的特性も十分実用に耐え得るものであった。

次に、比較例について述べる。

比較例1

[B] $\left\{ \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}_n$ なる繰り返し単位を持つ数平均分子量約 1000 のオリゴマー-18 g とナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸クロリドとピロガロールアセトン樹脂とのエステル化物 4 g をメチルセロソルブ 66 g に溶解して均一なワニスとした。

このワニスを用いて実施例1と同様にしてパターン形成を行なったところ、2 μm の膜厚で、表面の凹凸 0.2 μm 以下、解像度 3 μm を得た。ま

たパターンエッジもシャープであった。しかしながら、150℃で30分間次いでN₂中280℃で30分間熱処理した最終硬化膜の重量減少開始温度は第2図に示す如く260℃であり、エレクトロニクス用の薄膜プロセスに用いる絶縁膜としては耐熱性が不足していた。

比較例2

AZ1350J(米国シップレー社製)を使用して高圧水銀燈で縞模様のパターンを焼き付け、AZ用専用現像液で現像した。このときの塗布膜厚は2.5μmで露光量は100mj/cm²(365nm)であった。次いでこのパターンを150℃で30分間、さらにN₂気流下280℃で30分間熱処理して最終硬化膜とした。このときの表面の凹凸は0.2μm以下であり、解像度は3μmであり、パターンエッジも満足すべきものであった。しかしながら、最終硬化膜の重量減少開始温度は270℃であり、エレクトロニクス用の薄膜プロセスに用いる絶縁膜としては耐熱性が不足していた。

〔発明の効果〕

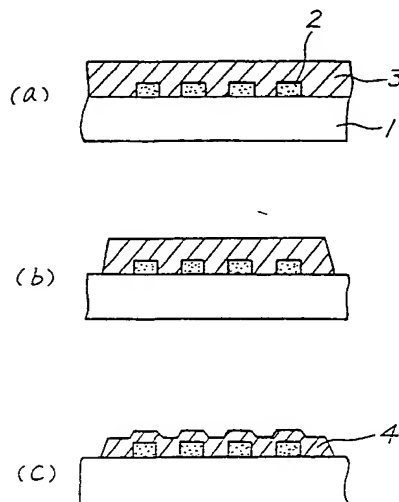
以上詳述した如く、本発明によれば最終硬化処理前後で膜減りが非常に少ない膜を得ることができる。この結果、表面の平坦度は向上し、解像度あるいはパターン精度の向上を図ることができる。また、耐熱性が向上するため薄膜素子製造プロセスにおける熱処理温度に耐える材料とすることができ、特に多層配線などの製造に好ましく用いることが可能となったものである。さらにまた、本発明による材料はポジ型の感光材料であるため、塗布または露光時において異物の混入などがあってもピンホールになりにくく、歩留りの向上を図ることができる。

本発明の感光性耐熱材料は、半導体素子や感熱記録ヘッドの多層配線用層間絶縁膜や表面保護膜として好適に使用することができ、また、耐熱フォトレジストとして、従来のフォトレジストと同様に使用することができる。なお当然のことであるが、本発明は上記例示した用途にのみ限られるものではなく、また、上述した実施例にのみ限定されるものでもない。

4 図面の簡単な説明

第1図は従来技術によるパターン形成工程の模式断面図を示す。第2図は本発明の一実施例の効果を示すもので熱天秤による熱重量分析曲線を示す。

第1図



第 2 図

